

⑤Int. Cl.

H 05 B 33/14  
C 08 G 61/02  
C 09 K 11/06

識別記号

NLF

Z

庁内整理番号

8815-3K  
8215-4J  
7043-4H※

審査請求 未請求  
予備審査請求 未請求

部門(区分) 7(1)

(全 11 頁)

⑥発明の名称 エレクトロルミネセント素子

⑦特 願 平2-506028

⑧出 願 平2(1990)4月18日

⑨翻訳文提出日 平2(1990)12月20日

⑩国際出願 PCT/GB90/00584

⑪国際公開番号 WO90/13148

⑫国際公開日 平2(1990)11月1日

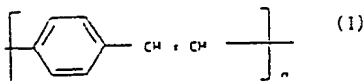
優先権主張 ⑬1989年4月20日⑭イギリス(GB)⑮8909011.2

⑯発明者 フレンド リチャード ヘンリ イギリス国、ケンブリッジ シービー3 0エイチアール シヤ  
ー ロック ロード 6  
⑰出願人 ケンブリッジ リサーチ アン イギリス国、ケンブリッジ シービー1 2ジエビー ステージ  
ド イノベーション リミテツ ヨン ロード 13  
ド  
⑱代理人 弁理士 千葉 剛宏 外2名  
⑲指定国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES  
(広域特許), FI, FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広  
域特許), SE(広域特許), US

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも一つの共役ポリマーからなる均一なポリマー  
フィルムを有する半導体層を有したエレクトロルミネ  
セント素子であって、前記半導体層の第1の表面に接する第1の  
接触層と、前記半導体層の第2の表面に接する第2の接触層と  
を含み、半導体層のポリマーフィルムは十分に低い濃度の外部  
チャージキャリアを有し、該半導体層の第1と第2の接触層の  
間に電界をかけたときに前記第1の接触層に対して第2の接触  
層を正にすべくチャージキャリアが前記半導体層の中に注入さ  
れ、前記半導体層から放射が行われることを特徴とするエレクト  
ロルミネセント素子。
2. 請求項1記載のエレクトロルミネセント素子において、共役  
ポリマーが以下の式1に示すポリ(p-フェニレンビニレン)  
[PPV] からなり、



前記フェニレンリングがアルキル(好ましくはメチル)、アル  
コキシ(好ましくはメソキシオアメソキシ)、ハロゲン(好ま  
しくはクロリン、若しくはブロミン)あるいはニトロから夫々

独立して選択された1、若しくは2以上の置換基を有すること  
を特徴とするエレクトロルミネセント素子。

3. 請求項1または2記載のエレクトロルミネセント素子におい  
て、前記薄く且つ均一なポリマーフィルムは17nmから5μ  
mの實質的に均一な厚さを有することを特徴とするエレクトロ  
ルミネセント素子。
4. 請求項1乃至3のいずれかに記載のエレクトロルミネセント  
素子において、共役ポリマーが1eVから3.5eVの範囲内  
で半導体のバンドギャップを有することを特徴とするエレクト  
ロルミネセント素子。
5. 請求項1乃至4のいずれかに記載のエレクトロルミネセント  
素子において、ポリマーフィルムのエレクトロルミネセント傾  
坂において共役ポリマーの割合はフィルムに存在する共役ポリ  
マーにあってキャリアを変位させるために十分なパーコレシ  
ョンスレッシュホールドを有するものであることを特徴とする  
エレクトロルミネセント素子。
6. 請求項1乃至5のいずれかに記載のエレクトロルミネセント  
素子において、第1のキャリアの注入接触層は薄い酸化層を形  
成したアルミニウムからなる一つの薄い表面層を有し、半導体  
層の第1の表面が前記酸化層と接触していることを特徴とする  
エレクトロルミネセント素子。
7. 請求項1乃至6のいずれかに記載のエレクトロルミネセント  
素子において、第1の接触層はアルミニウム、若しくはマグネ  
シウムと銅の合金からなるグループから選択されることを特徴

- とするエレクトロルミネセント素子。
8. 請求項6記載のエレクトロルミネセント素子において、第2のキャリア注入接触層はアルミニウムと金型からなるグループから選択されることを特徴とするエレクトロルミネセント素子。
  9. 請求項1乃至8のいずれかに記載のエレクトロルミネセント素子において、第1と第2のキャリア注入接触層は少なくとも半透過体であることを特徴とするエレクトロルミネセント素子。
  10. 請求項7記載のエレクトロルミネセント素子において、第2の接触層はインジウムの酸化物であり、若しくはインジウムと錫の酸化物であることを特徴とするエレクトロルミネセント素子。
  11. 請求項1乃至5のいずれかに記載のエレクトロルミネセント素子において、第1の接触層はアモルファスシリコンからなり、第2の接触層はアルミニウム、金およびインジウムの酸化物から構成されるグループから選択されることを特徴とするエレクトロルミネセント素子。
  12. 請求項1乃至11のいずれかに記載のエレクトロルミネセント素子において、少なくとも第1と第2のキャリア注入接触層の一つは支持基板に接触していることを特徴とするエレクトロルミネセント素子。
  13. 請求項9記載のエレクトロルミネセント素子において、支持基板は石英ガラスからなることを特徴とするエレクトロルミネセント素子。
  14. 請求項1乃至13のいずれかに記載のエレクトロルミネセント素子において、第2のキャリア注入接触層を設けることを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。

17. 請求項15または16記載の製造方法において、前駆体を構成するポリマーは可溶体且つ薄いポリマーフィルムとしてスピンコーティングにより前記基板上に設けられることを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。
18. 請求項15乃至17のいずれかに記載の製造方法において、前記前駆体のポリマーはポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV]のための前駆体ポリマーであることを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。
19. 請求項15乃至18のいずれかに記載の製造方法において、前記均一なポリマーフィルムは17nmから5μmの範囲において均一な厚さを有することを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。
20. 請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1のキャリア注入接触層はアルミニウムの薄い層からなり、一つの表面が薄い酸化層を形成し、前記第1のキャリア注入接触層の薄い酸化層が半導体層の第1の表面と接触するように設けられることを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。
21. 請求項15乃至20のいずれかに記載の製造方法において、前記第2キャリア注入接触層はアルミニウムと金からなるグループから選択されることを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。

- ント素子において、前記エレクトロルミネセント素子によってアレイを形成し、前記第1と第2のキャリア注入接触層が前記アレイに選択的にアドレスすることを許容すべく配列されていることを特徴とするエレクトロルミネセント素子。
15. エレクトロルミネセント素子を製造するための方法であり、少なくとも一つの共役ポリマーで構成される均一な層からなるポリマーフィルム形状の半導体層を前駆体であるポリマーの薄膜層が前記基板上の薄いポリマーフィルムとして前記基板に對し設ける工程により形成し、前記共役ポリマーを得るために高い温度で前記設けられた前駆体のポリマーを加熱し、第1の薄い接触層を半導体層の第1の表面に接触させるべく設置し、第2の薄い接触層を前記半導体層の第2の表面に接触させるべく設置し、半導体層のポリマーフィルムは十分に低い温度の外部チャージキャリアを有し、該半導体層の第1と第2の接触層の間に電界をかけたときに前記第1の接触層に対して第2の接触層をプラスにすべくチャージキャリアが前記半導体層の中に注入され、前記半導体層から放射が行われることを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。
  16. 請求項15記載の製造方法において、先ず、支持基板上に第1のキャリア注入接触層を設けることによって複合基板を形成し、次いで、均一なポリマーフィルムとして前駆体のポリマーを前記第1のキャリア注入接触層に設け、次いで、ポリマーフィルムにあって共役ポリマーを形成すべく高い温度で前記複合基板と前駆体のポリマーとを加熱し、最後にポリマーフィルム上に第2のキャリア注入接触層を設けることを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。
  22. 請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1の接触層はアルミニウムとマグネシウム/銀の合金からなるグループから選択され、且つ第2の接触層はインジウム酸化物であることを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。
  23. 請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、前記第1の接触層はアモルファスシリコンからなり、第2の接触層はアルミニウム、金、インジウム酸化物からなるグループから選択されることを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。
  24. 請求項15乃至24のいずれかに記載の製造方法において、前記第1と第2のキャリア注入接触層は蒸着法によって設けられることを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。
  25. 請求項15乃至24のいずれかに記載の製造方法において、前記支持基板が石英ガラスであることを特徴とするエレクトロルミネセント素子の製造方法。
  26. 実質的に添付の図面に開示され且つこれらの図面を参照して茲に説明されている装置。
  27. 実質的に添付の図面に開示され且つこれらの図面を参照して茲に説明されている方法。

## 明 細 書

## 発明の名称

エレクトロルミネセント素子

## 発明の説明

## 技術分野

本発明は、エレクトロルミネセント素子(EL)に関し、一層詳細には、発光素子層が半導体であるエレクトロルミネセント素子(EL)に関する。

## 発明の背景

エレクトロルミネセント素子(EL)は、電界の影響により発光するよう構成されている。このような半導体における物理的過程に対する一般的な作用は、半導体の相対する電極から放出される電子-正孔対の放射結合を通して行われる。その一例を挙げると、発光ダイオードはガリウムとリン、あるいは、同様なⅢ族の元素とⅤ族の元素の組み合わせからなる半導体を基礎として構成されている。

これらの素子は、効果的且つ広範囲に利用されているものの、その大きさが非常に微小であるために大きな領域を有する画面に使用するに際しては、困難を伴うばかりか不経済でもある。

大きな領域を有する画面への使用が可能な代替品の材料は幾種類か知られているが、そのなかでも無機材料により構成される半

導体の一つであるZnS(硫化亜鉛)が好適である。この根拠となる基本原理は不明確であり信頼性に薄く、実用に際しては考えなくてはならない問題が存在する。前記ZnS(硫化亜鉛)に係るメカニズムは、強電界下において、放射放出(radiation emission)により半導体の励起状態が局部的に低下されることを原因として引き起こされ、半導体を通過するある種の電子(キャリアー)に加速度が付与されるとの仮説がある。

有機材料の一つとしては、アントラセン(anthracene)、ペリレン(perylen)、そしてコロネン(coronene)のような芳香族分子単体(simple aromatic molecules)がエレクトロルミネセント素子(EL)の材料として用いられていることが知られている。

これらの材料の実用上の問題点としては、ZnS(硫化亜鉛)と同様にそれらの基本原理が不明瞭で信頼性を欠くばかりか、有機層と電流注入電極層(current-injection electrode layers)との接着性に問題がある。

有機材料に係る理想的技術は、最終的に積層された積層体(resultant layer)の硬度が低く再結晶傾向が強いこと、および高温の発熱状態における上部接触層(top contact layer)の接着を遂行できないことにより機能の低下を惹起している。

芳香族分子に好適に接着しているラングミュア-ブロッジェット膜は、膜の品質の劣性、能動物質の活性度、さらには、構成物のコストの高騰により、その使用に不都合を招いている。

アントラセン(anthracene)を利用したエレクトロルミネセント素子は、米国特許3,621,321号に開示されている。この素子は、多量の出力を消費し、且つその出力消費量に比して発光が少ないという不都合を有している。

前記開示の素子の改善を試みるべく、米国特許4,672,265号には、発光層を二層からなる構造としたエレクトロルミネセント素子(EL)の発明が記載されている。

しかしながら、前記二層構造に用いられる物質は、前述の不都合な有機材料である。

## 発明の開示

本発明は、前記の不都合を未然に回避するか、若しくは少なくとも前記不都合を低減化することを可能とするエレクトロルミネセント素子(EL)を提供することを目的とする。

本発明は、少なくともポリマー-ポリマーが活用された高密度で母層からなるポリマー-ポリマー層から構成される半導体層を含むエレクトロルミネセント素子を提供するものであり、第1接触層(first contact layer)は、第1の半導体層の表面と接し、第2接触層(second contact layer)は、第2の半導体層表面と接するポリマー-ポリマーである。半導体層のポリマー膜は第1接触層(first contact layer)および第2接触層(second contact layer)から相対的に電荷移動体(charge carriers)が半導体層に注入され、半導体層を発光

させることを阻止すべく、第1接触層(first contact layer)と第2接触層(second contact layer)に挟まれた半導体層に電場が加わる外部の電荷移動体(charge carriers)は十分に低い濃度(荷電)に設定されている。

本発明は、当該発明者によりなされた好適な接触層から電荷移動体(charge carriers)がエレクトロルミネセント素子に注入されることより発光することを応用したポリマー-ポリマーからなる半導体に発明の基礎をおいている。

ペリとセリ(Per & se)を含む高分子重合体を活用したポリマー半導体が知られている。例えば、それらは、光学変調器(optical modulator)に用いられ、欧州特許出願0294061号で検討されている。この場合には、第1の電極と第2の電極の間に位置する変調器の構成物の能動層(active layer)にポリアセチレンが用いられている。光学変調効果を生じさせる能動層(active layer)に通電領域を形成しないために、一つの電極と能動層(active layer)との間に絶縁層(insulating layer)が必要である。そのような構造は、電子の空孔(charge space)の存在が発光に寄与する電子-正孔対(elector-hole pairs)の構成を妨げるため、エレクトロルミネセント素子には不向きである。いずれにせよ、欧州特許出願0294061号のエレクトロルミネセント素子では、光学変調効果がそれによって破壊されないことに関しては、全く

望ましくない。

本発明に係る素子において、共役ポリマー (Conjugated Polymer) は好適なポリマー [PPV] (p-フェニレンビニレン) であり、第1の電荷注入接触層 (first charge injection contact layer) は、一面の表面が薄い酸化物層が形成されたアルミニウムの層からなり、前記酸化物層と接続している半導体層の第1の表面と第2の電荷注入接触層 (second charge injection contact layer) である。

その他の具体例では、共役ポリマーはPPVであり、第1層 (first contact layer) がアルミニウム、若しくは亜鉛と錫の合金で、第2層 (second contact layer) は、インジウム酸化物である。

さらに別異の具体例では、共役ポリマーはPPVであり、接触層の一つは非晶系硅素からなり、別異のもう一つの接触層は、アルミニウム、金、亜鉛-錫合金、インジウム酸化物なる群のうちから選択される。

これらの具体例は、PPVが適用される第1接触層あるいは第2接触層のうちのいずれかが基合に積層され、そして、その上に前記積層されなかった接触層が積層される。

好適には、ポリマー膜は、概ね10ナノメートル (nm) から5マイクロメートル ( $\mu\text{m}$ ) の範囲の均一な厚さを有し、共役ポリマーは1エレクトロンボルト (eV) から3.5エレクトロンボルト (eV) の範囲で半導体バンドギャップを有する。その上、エ

conductor) のような正孔注入部材 (hole-injecting material) から構成され、ポリマー半導体層と接合し、外部とのエネルギー差の存在を応用して負電荷を生じる時、ポリマー半導体層に一般に正孔と呼ばれる正の電荷が注入される。

所望のエレクトロルミネセント素子を作るためには、ポリマー膜の中心部における再結合による無発光の挙動は、エレクトロルミネセント (電界発光) を妨げるために、排除しなければならない。

所謂、“密塞した”ポリマー膜とは、実質的に空間が排除されたポリマー膜を意味する。

少なくとも一つの接触層は、電子注入材 (electric-injecting material) に加えて、さらに、金属層、あるいは、電子の割当てと、正孔のエレクトロルミネセント素子 (EL) への注入に役立ち、接触層の電子注入材 (electric-injecting material) により起こる発光の衰えを確実にする有機材料を含むことが可能である。

共役ポリマーの膜 (the film of conjugated polymer) は、好適には、一種類の共役ポリマーあるいは、幾種類かの共役ポリマーを含むポリマー共ポリマーから構成される。またあるいは、共役ポリマー (conjugated polymer) からなる膜は、共役ポリマー、別の適当なポリマーを含むポリマーポリマーの混合物から構成されることも可能である。

エレクトロルミネセントのポリマー膜の共役ポリマーの大きさは、本発明に係る膜内の共役ポリマー電荷の浸透移動が十分なされるものである。

共役ポリマーとは、ポリマーの主骨格に沿って非極化 $\pi$ 電子対が存在し、非極化化した $\pi$ 電子対が半導体の影響領域下からポリマーへ付与されるポリマーを意味し、そして、それは、ポリマーの骨格に沿って高い移動能を正と負の電子担体に付与することを補助する能力を付与する。

そのようなポリマーは、例えば、R. H. フレンドにより、Journal of Molecular Electronics 4 (1988) January-March, No. 1. の37ページから46ページで検討されている。

本発明の基礎となるメカニズムは、以下のとおりである。すなわち、正の接触層は、ポリマー膜に正の電子担体を注入し、負の接触層は、ポリマー膜に負の電子担体を注入し、前記電子担体は、発光する電子対と結合する。目的を達成するために、正の接触層は高い仕事機能を有することが、また負の接触層は低い仕事機能を有することにより構成される。従って、負の接触層は、例えば、金属あるいはドーパド半導体 (a doped semiconductor) のような電子注入材 (electric-injecting material) から構成され、ポリマー半導体層と接続し、外部とのエネルギー差の存在を応用して負電荷を生じる時、電子のポリマー半導体層への注入がなされる。正の接触層は、例えば、金属やドーパド半導体 (a doped semi

さらに好適なポリマー膜の特徴は以下の通りである。

(i) 酸素、湿度、紫外線への暴露、温度の上昇に対して化学的に安定であるポリマー。

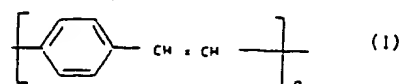
(ii) 下地層との間の良好な接着性、温度上昇あるいは圧力圧迫を原因とする亀裂の発生に対する阻止能力、縮み、膨張、再結晶あるいは他の形状の変質への抵抗性を有するポリマー膜。

(iii) 緻密な結晶性と高融点により、イオンおよび原子の移動の進行を阻止する (跳ね返す) ポリマー膜。

次に、本発明に係る具体例の一例を、図面を参照しながら記述する。

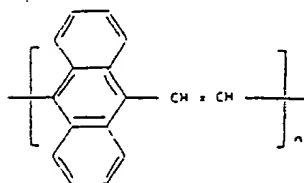
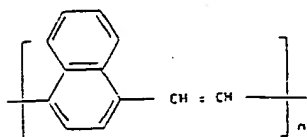
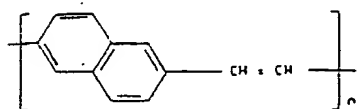
共役ポリマー膜は、好適には、下記構造式の [PPV] (p-フェニレンビニレン) であり、下記構造式において、フェニレンリングは、一あるいはそれ以上数の置換基が各々無関係にアルキル基 (好適にはメチル基)、アルコキシ基 (好適にはメトキシ基) 若しくはエトキシ基)、ハロゲン (好適には塩素若しくは臭素) のなかから選択され置換される。

[PPV] (p-フェニレンビニレン) を出発物質とするその他の共役ポリマーもまた、本発明に係るエレクトロルミネセント素子 (EL) のポリマー膜に適当に使用されている。



以下にその他のポリマーの典型的例を示す。

(i) 構造式 I のフェニレンリングに代わる多環系構造体、例えば、フェニレンリングに代えてアントラセンあるいはナフタリンを有する多環系構造体を有する構造を下記に示す。



前記構造式において、 $y$  は 2、3、4、5、6、7、を示す。  
さらにまた、多環系は前記以外さまざまに代えることができる。  
これらのさまざまな P P V 誘導体は、全てのスペクトルを確実に網羅する異なった波長を放射するエレクトロルミネセントの構造が得られるので、異なった様々な半導体のエネルギー単位を有することができる。

この共役ポリマー膜は、化学的方法、ポリマー前駆体の溶液の熱処理、あるいは、溶解処理によっても得ることができる。前記方法のうち後者の場合においては、その後に行われる反応を停止することにより共役ポリマーを変質させる以前に、必要に応じて、前処理若しくは洗浄をすることができる。

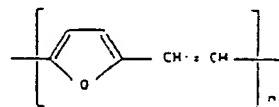
前記の各種の P P V 誘導体膜は、適当なスルホニウム前駆体を使用することにより類似の方法で所定の下層の上へ当接することができる。

一般に、好適には、スルホニウム塩前駆体 (II) よりも有機溶媒の溶解度が高いポリマー前駆体が用いられる。アルコキシ基 (通常メトキシ) あるいは、ビリジン基のような親水基を減らすこと、若しくは前駆体の分割した一つの溶液に転換することにより有機溶媒の溶解度を高めることを達成できる。

フェニレンビニレンの膜は、第 1 図に示される合成計画に基いた方法により、所定の下層上に当接される。スルホニウム塩単量体 (II) は、水溶液、水エタノール混液、若しくはメタノール中でポリマー前駆体 (III) に合成される。そのようなポリマー前駆体 (III) は、光学性樹脂処理のための半導体産業で用いられてい

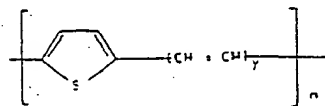
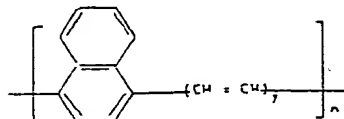
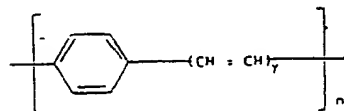
これらの多環系構造体もまた前記フェニレンリングと同様に—あるいはそれ以上の数の置換をすることができる。

(ii) フェニレンリングに代わる複素環式構造体としてフラン環のような構造式を下記に示す。



前記構造体と同様にフェニレンリングに代えて記載されたタイプのフラン環構造体も—あるいはそれ以上の数の置換をすることができる。

(iii) 各々のフェニレンリング (若しくは i あるいは ii の構造式に与えられた他の多環系構造体) に結合したビニレン部分を増やすことのできる構造式は以下のとおりである。



る一般的なスピナーコーティング技術により所定の下層上に当接することができる。その結果生じたポリマー前駆体 (III) は、通例 200℃ から 350℃ での加熱処理によりフェニレンビニレン (I) に合成される。

単量体 (II) の化学合成、前駆体 (III) の重合、そして P P V のための熱転換のために必要な詳細な条件設定は、例えば、D. D. C. Bradley による J. Phys. D (Applied Physics) 20、1389 (1987) および J. d. Stenger Smith, R. W. Lenz と G. Wegner による Polymer 30、1048 (1989) に記載されている。

フェニレンビニレン膜は、10ノナメートルから10マイクロメートルの厚さが得られることが知られている。これらの P P V 膜はごくわずかなピンホールがみられる。P P V 膜は、約 2.5 eV (500 nm) の半導体エネルギーギャップを有する。前記エネルギーギャップは、強く、酸素の空間湿度に多少影響するとともに 300℃ を超過する外気温度で安定する。

所定の閾値を超過した活性材料は、余分な中間生成物の発生を伴わない一行程の反応によりエリミネーション反応を容易に律速させることを確保するポリマー前駆体のリービンググループにより、閾値の超過を修正することができる。従って、例えば、直鎖ジアルキルスルホニウムは、テトラヒドロチオフェニウムに変換されることができる。

それ以外の適当な共役ポリマーの膜を形成する材料は、フェニ

レンである。

この材料は、生化学的に合成される誘導体である5、6-ジハイドロキシシクロヘキサ-1、3-ジエンを出発物質として合成される。これらの誘導体は、ポリマー前駆体中の有機溶媒中に溶解された触媒（反応開始剤）により重合が行われる。このフェニレン前駆体は、Baillard et al., J. Chem. Comm., 954 (1983) により詳細に記載されている。

ポリマー前駆体溶液は、所定の薄い下層上に薄い膜としてスピニングコートされ、そしてその後通例140℃から240℃の範囲の加熱処理されて共役ポリマー（フェニレン）に転換される。

ビニル若しくはジエン単量体の共重合もまたフェニレン共ポリマーを得ることができる。

それ以外の種類の共役ポリマーの膜に必要とされ使用できる材料は、取り扱いにくい官能基を変化した主鎖に結合すること、少なくとも一つ以上の構成要素が活性でない共重合の構造中に共役ポリマーを含むことにより、溶液による加工あるいは溶解による加工のいずれかによる共役ポリマーである。例えば、以下のよう

(a) 4、4'-ジフェニレンジフェニルビニレン [PDPV] は、両方のビニレンの炭素がフェニレンリングにより置換されている。それは、薄い膜を形成できるように普通の有機溶媒に解ける。

(b) 1、4-ジフェニレンジフェニルビニレンと1、4-フェ

ニレン-1-フェニルビニレンポリマーとPPVと類似物質であり、それぞれ一つあるいは両方のビニレンの炭素がフェニル基と置換されている。それらは各々有機溶媒に解け薄い膜として被覆される。

(c) 有機溶媒中に溶解可能であり、長い主鎖を有するアルキルである（アルキルはオクチルと等しいかそれ以上に長い）3-アルキルチオフェン（アルキルは、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシルのいずれか一つ）溶解加工可能である。

(d) 3-アルキルピロールは3-アルキルチオフェンと類似であることが予想される。

(e) ブチルよりも大きなアルキルを有する2、5-ジアルコキシ-p-フェニルビニレン溶解加工可能である。

(f) フェニルアセチレンは主鎖中の水素原子がフェニル基に置換されたポリアセチレンの誘導体である。この置換は、材料の溶解による。

必要とされ使用可能なポリマーとそれによって所定の下層上（電子注入接触層）に必要とされるポリマーからなる薄い均一な膜が容易に得られるように、他のポリマーを含む共役ポリマーが混合された混合ポリマーが使用される。

共役ポリマーの膜を形成するのに、そのような共ポリマーまたはポリマー混合物を用いる時、前記共役ポリマーの膜を二つ以上併せたエレクトロルミネセントの活性部位は、共ポリマーあるいは、ポリマー混合物のパーコレーション開始物質と同じがそれ以

上に大きい多量の共役ポリマー部位を含まなければならない。

半導体エレクトロルミネセント層は、異なったバンドギャップあるいは多くの種類の電荷のバンドギャップのポリマー層からなる合成層から形成されている。前記層は、例えば、電荷注入層により、高い濃度の注入電荷が特定の部分のエレクトロルミネセント素子（EL）を除いて達成される層などである。合成層は、連続して予め配設されたポリマーにより組み合わせられ形成される。そのあとの層が同様に以前に配置した層を分解しないために、この場合には、スピニング若しくはドローコーティングにより共役ポリマーが転換する過程で膜が溶解しないようにされた共役ポリマーを前駆体として予め配置される。

#### 図面の簡単な説明

本発明をよりよく理解するために、また如何して実施することができるかを表すために下記の参照図面とともに実施例を示す。

第1図は、下層の共役ポリマーの合成経路の概略を示す、

第2図並びに第3図は、本発明に係るエレクトロルミネセント素子の概略図、

第4図は、第2図並びに第3図に記載されたエレクトロルミネセント素子の出力を示すグラフ、

第5図並びに第6図は、各々他の本発明に係る実施例の一般的なVSLライト放射の流入量、電圧の強度とを示すグラフ、

第7図並びに第8図はその他の発明に係るエレクトロルミネセント素子の出力を示すグラフである。

#### 【実施例】

##### 「例1」

第2図および第3図を参照しながらエレクトロルミネセント素子（EL）の構造を以下に説明する。

例えば、シリコンあるいは、ホウケイ酸塩のガラスからなる約1mmの下層1表面の上方に、第1の電子注入接触層2が形成される。電子注入接触層2は、約20nmの厚さの層を作るための仕切り構造によりアルミニウムを熱浸透させて形成される。前記仕切り構造は、輪郭を設定するためのパターンが用いられている。前記パターンは、線の長さが15mmで2mmの間隙を有して平行に並び幅2mmの一連の細長い小片の集合体からなる。アルミニウムによりなされる電荷注入接触層は、表面に薄い酸化物層3を形成するために空気にさらされる。このようにして電子注入接触層は形成される。

メタノールで溶解された25mlのメタノールに1gのポリマーが溶解されたPPVの前駆体の溶液は、前記の結合した結合下層上にスピニングコートされる。これは、結合下層および繊維状下層の表面の全体に、軸の回転速度が5000r.p.m.以上でポリマーの塗布がなされる。その結果なされる下層およびポリマー層は、バキュームオーブンで300℃の温度に加熱される。この加熱温度は、ポリマー前駆体をPPVに変換させ、PPV膜4を100から300nmの厚さにする。膜低坑を発生させるための必要最低限の膜の厚さは20nm程度である。従って、20nmから1μmの範囲の厚さを用いる。

第2の電荷注入接触層5は、PPV膜の上に金あるいはアルミニウムを浸透させて形成される。仕切り標識としては、PPV層の表面上において輪郭を設定するための縦の長さが15mmで2mmの間隙を有して平行に並ぶ幅2mmの一連の細長い小片からなるパターンが再び用いられている。第2の電荷注入接触層の厚さは、20から30nmの範囲である。このようにして正孔注入接触層は形成される。

電荷注入接触層のうち少なくとも一つは、エレクトロルミネセント素子(EL)の垂直面から水平面への発光をなすために透明、若しくは半透明であることが望ましい。このことは金、若しくはアルミニウムの層が30nm以下の厚さである時になされる。PPV層の厚さが約200nmの強力なエレクトロルミネセント素子(EL)の初期電圧は、約40ボルトである。電圧は、電場に $2 \times 10^4 \text{ V cm}^{-1}$ 付与される。半透明の電極を通してなされる電流密度 $2 \text{ mA/cm}^2$ の発光は、通常の光学的条件では、肉眼では見られない。素子の出力は、周波数が100KHz以上の時ごく弱い出力がなされる。この実証のエレクトロルミネセント素子(EL)のレスポンスタイムは、非常に短く、そして10マイクロセカンドより速い。エレクトロルミネセント素子(EL)を使用する時、空気中では、特別な用心をすることなく作用し、機能低下の兆候はなにも示さない。

素子から出力された光は、格子モノクロメータにより光分解され、シリコン光電池のセルに捕獲され、室温20℃で計測されたのち、低温下において、光学通路を有する低温保持装置で素子に

捕獲される。その結果を第4図に示す。エレクトロルミネセント素子(EL)のスペクトルは、0.15eVに個別のピークを有し690nmから500nm(1.8eVから2.4eV)の範囲で発光する。

エレクトロルミネセント素子(EL)層と関係のある機能の働きをの少ない電子注入層は、(非結晶あるいは結晶性)のnドープのシリコン、酸化膜を有するシリコン、純粋、若しくは金などの他の金属を伴い合金を形成するアルカリ、若しくはアルカリ土類金属等の金属が用いられている。また、"nタイプドープ"共役ポリマーの薄い層を、金属層とエレクトロルミネセント素子ポリマー層からなる電荷注入接触層の間に入れることができる。

エレクトロルミネセント素子(EL)層と関係のある機能の働きの多い正孔注入層は、インジウム/スズ酸化物、白金、ニッケル、パラジウム、黒鉛等の金属が用いられている。また、電気化学的に重合されたポリピロール、ポリチオフェン等の"pタイプドープ"からなる共役ポリマーの薄い膜を金属層と正孔注入接触層からなるエレクトロルミネセントポリマー層の間に入れることができる。

前記材料は、以下のように当てはめることができる。すなわち、白金のような融点が高くて高い温度金属を除いた殆どの金属は、蒸発により配設することができる。インジウム/錫の酸化物を含む全ての合金は、D、Cあるいは、R、Fのいずれの場合にも使用し配設することができる。

以下は、これらの材料を使った構造物の例である。

#### 「例2」

この例は、一連の下層ガラス層から構成される。

先ず最初に、透明なインジウム酸化物からなる所定の層は、抵抗率が $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ の透明なインジウム酸化物を形成し、インジウム標的には一般的に0.1nm/secで、一般に $2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ の圧縮酸素を付加しながらイオンビームのスパッタリングを含む工程により下層上に配置される。

一般に単位面積あたり約50Ωの抵抗値の特定のシートには、100nmの厚さが付与される。そのような膜では、可視部の光学的伝達係数は、90%以上のスペクトルを有する。

PPV膜は、例1に記載の方法により、インジウム酸化膜層の上に配設される。アルミニウム接触層は、50nmの厚さを有するように蒸発により最後に形成される。この構造は、インジウム接触層に正の接続をするように働き、アルミニウム接触層には、負の接続をするように働く。発光光は、インジウム酸化層を通過する。

この方法により、第5図並びに第6図に示すようにPPV層の厚さ70nm、活性部位の厚さ2nmに構成される。物理的強度は第6図に示すよう素子の機能と光出力に関係する。

#### 「例3」

この構造の制作は、例2の最上部金属接触層に近似して行われる。ここで、負接触層として機能する最上部接触層は、AgおよびMgの合金を蒸散させることで形成した。蒸散は、Agおよび

Mgの粉末を、容器内で1:10のモル比で混合したものを加熱して行われ、主として50nmの厚さの層が形成された。

Mgは、仕事関数が小さいので、負極の物質として用いるのが望ましい。Agを加えて合金とするのは、ポリマー層に対する金属層の固着を良くし、酸化を抑制するためである。この例における電流/電圧特性およびエレクトロルミネセント特性は、例2に記載のものと略同じである。

#### 「例4」

これらの構造は、負極として機能するアモルファス水素化ケイ素合金の層と、正極として機能するインジウム酸化物の層とで制作される。ガラス母材は、AlまたはCrを蒸散させて得られる金属接触層が用いられる。アモルファス水素化ケイ素の層は、以下に詳細に示す高周波加熱(RF)スパッタリングによって形成された。

RFスパッタリング装置は、2つの標的を有し、液体窒素によってゲッタが冷却され、8cmの距離にある標的の母材に作用する。チャンバは、 $5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ の基底圧力に設定される。マグネトロンは、厚さ3mmのn型Siウエハ層に埋め込まれる。標的は、サンプルに対して1乃至2時間プレスパッタリングを行うことで浄化される。このようにして用意された母材は厚さ3cmのCuおよびAlの基材温度が250乃至300°Cとなるように加熱される。母材は、約6rpmで回転される。スパッタリングのガスとしては、0.007乃至0.013mbar

rの圧力でH: 30%を含むArが用いられ、沈積の間、連続的にチャンバに供給される。RFのパワーとしては、2Wの反射パワーを有する250Wのパワーが使用される。沈積率は、厚さ1 $\mu$ mのフィルムに対して1.5時間沈積を行う場合に、主として12nm/minである。

生成されたアモルファスSiは、赤茶色を呈し、直流抵抗率が $5 \times 10^4$ 乃至 $5 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ である(これは、2つのAlパッドに対して蒸散し、距離0.25mm、長さ3mmの2つの層間の抵抗値を測定することで得られた)。

PPVの層は、例1に示したように、アモルファス水素化ケイ素の層に加えられた。そして、これは、例2に示した手順でPPV層に直接形成したインジウム酸化物層として理解された。

上記の手順を用いて制作された面積14mm<sup>2</sup>、水素化ケイ素の層の厚さ1 $\mu$ m、PPVの層の厚さ40nm、インジウム酸化物の層の厚さ250nmの構造物の結果を第7図および第8図に示す。第7図は、順バイアス(インジウム酸化物層を正極とする)をかけた場合の素子の電流/電圧特性を示す。また、第8図は、電流に対する発光量の変化を示す。電荷の注入および発光は、約17Vより開始される。そして、この閾値を越えた電流値の上昇は、例えば、第5図に示すように、水素化ケイ素の層がない場合に比較して極めて大きなものである。

この形状の構造物は、逆バイアス(水素化ケイ素接触層に対してインジウム酸化物層を負極とする)をかけた場合に、弱い電子発光を示す。従って、順バイアスをかけることが望ましい。

#### 「例5」

例4に示す構造物の最上層であるインジウム酸化物層は、半透明のAuまたはAlと置き換えられる。構造物の最上層は、厚さ約20nmからなる電子発光を示す層として成形される。これらの素子は、上述した各例と同様の特性を示す。

例4の製造方法は、例2および例3に示した接触層にも適用することができる。

シリコン/水素層およびインジウム酸化物層を形成する方法に「per se」として知られる方法がある。シリコンの場合、これは、シランのグロー放電と蒸散を含む。インジウム酸化物層の場合、他の可能性として、薄膜インジウム酸化物を用いることが考えられる。これは、ここで用いているインジウム酸化物に電気的特性が非常に近似している。制作方法は、蒸散、RFおよび直流スパッタリングを含む。

電荷注入接触層の厚さの選択は、用いられる沈積技術と、接触層における所望の光学的透明度によって決定される。電荷注入の容易性は、電荷注入接触層を合成層として構成することで増進される。この合成層は、正孔および電子を夫々注入することで酸還元結合したポリマーの薄膜層を用いるとよい。これらの特別な重合層は、活性状態の電子発光ポリマーと同様と思われる。このような物質をドーピングする方法は、この分野においては良く知られており、「伝導ポリマーハンドブック」(ティ. ジェイ. スコットイム(T. J. Skotheim))に良く書かれている。

用途によっては、少なくとも1つの電荷注入接触層は、素子の

平面より垂直に放射させるため透明または半透明とするべきであるが、それは素子の平面内からの放射が要求される場合以外には必ずしも必要なものではない。

製造される電子発光素子のサイズの上限は、スピンコーティングされる母材のサイズによって決定される。例えば、この方法によって、直径15cmのシリコンウェハのコーティングが行われる。さらに、広範囲のコーティングを行うためには、ドローコーティングの技術が用いられる。この方法は、平方メートルの範囲を有する結合ポリマーからなる電子発光素子の製造に適したものである。

PPVを含む結合ポリマーのいくつかは、少なくとも、非常に高い温度で蒸散させる金属層の沈積、または、活性電気光学域に限定されるフォトリソグラフィの工程で得られるアモルファスシリコン層の沈積のような前工程に対して耐性を有する。PPVの場合、母材にブリーカーポリマーを用いる方法では、スピンコーティングまたはドローコーティングのいずれかによるのが適当であるが、結合ポリマーと電子発光素子のタイプによって、スピンコーティング、ドローコーティングおよび溶融工程が母材上に結合ポリマーを沈積するのに要求された。

電子発光素子は、電子発光効果を用いる種々の用途に適用される。従来より、半導体LEDに用いられる。また、液晶にも用いられる。電子発光素子は数多くの特性を有しており、他の液晶にも好適に適用される。

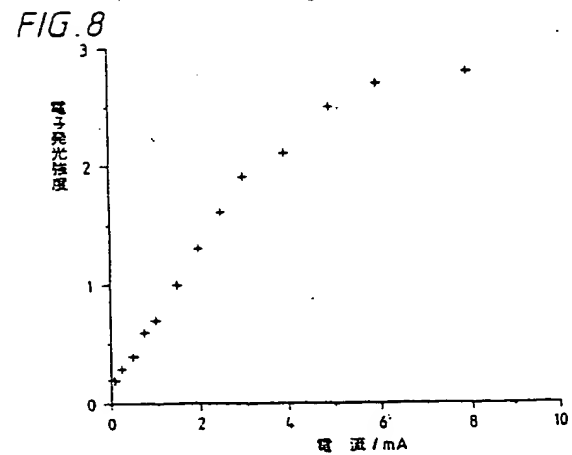
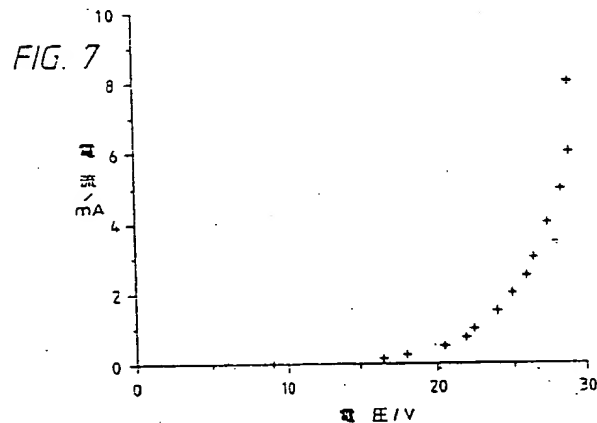
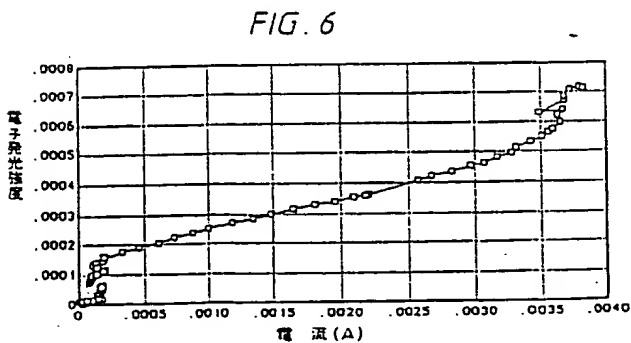
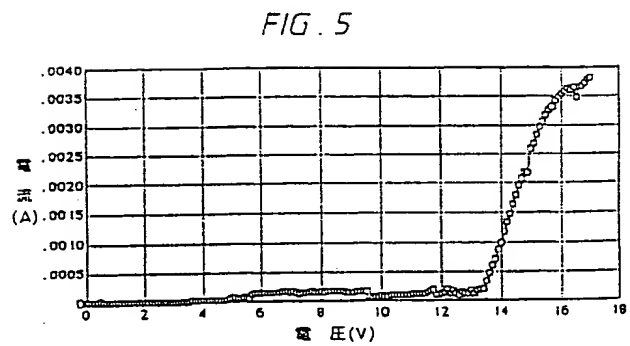
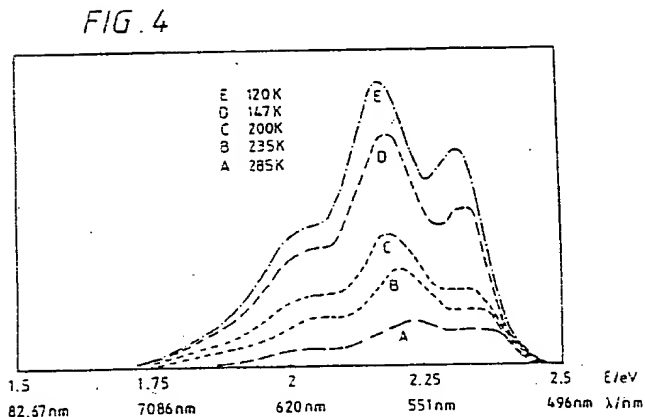
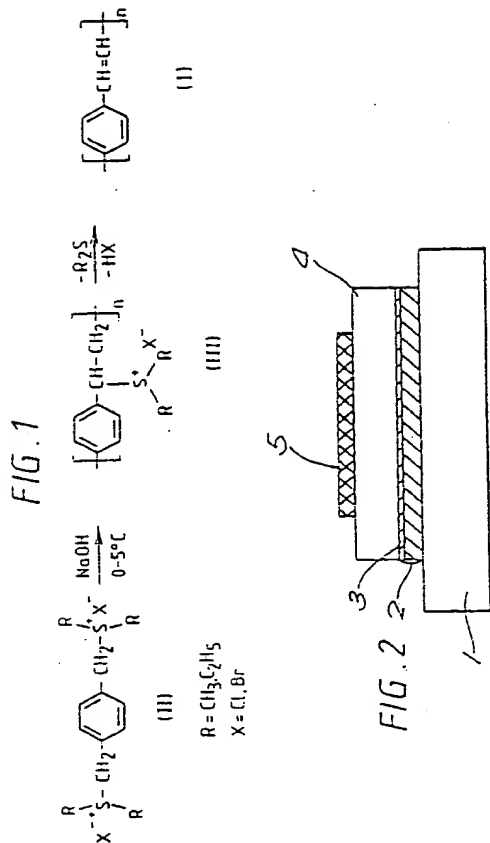
電子発光素子は、液晶表示器に対して光放出を行い、これによ

って視覚が拡張される。さらに、広面積の電子発光素子は、広面積の液晶表示器が遭遇する母材の平面性および面積についての問題を克服することができる。電子発光素子は、テレビジョンやコンピュータ表示器のように、マトリックス方式の表示器に対して特に好適である。マトリックス方式の表示器に適用される電子発光素子の一例を第3図に示す。ここでは、電荷注入接触層が、半導体層のいずれか一方の側部において、一方の接触層が他方の接触層に対して直交するようにして筋状に形成される。表示器の画素としての個々電子発光素子または半導体の領域のアドレス指定は、低電荷注入層と高電荷注入層とを特定することで達成される。さらに、電子発光素子は、応答速度が速いため、テレビジョンの表示器に適する。特に、放射光の色を結合ポリマーの選択および半導体のバンドギャップによって制御することができる。また、緑、赤、青を混色してなるカラー表示器においては、電子発光素子の結合ポリマーの配置によって制御が可能となる。

#### 産業上の利用分野

最後に、光学繊維あるいは、薄膜の凹凸を有するエレクトロルミネセント素子(EL)を能率的に光学結合させて光情報を活用すべく、所定の下層上に直接組み合わせることにより光通信に活用される事が予想される。類似の記事として日本のイシハラサトシにより1989年7月の「Optical Information Processing」の8ページから14ページの記載がある。





## 国际调查报告

PCT/GB 90/00584

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IN ORDER OF PRIORITY (continued from the first sheet)	
IPC <sup>3</sup> : H 01 L 33/00, H 05 B 33/14, C 09 K 11/06	
II. FIELDS SEARCHED	
Classification System	Classification System
IPC <sup>3</sup>	H 01 L, G 09 F, H 05 B, C 09 K
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Y	Journal of Molecular Electronics, volume 4, no. 1, January/March 1988, John Wiley & Sons, Ltd. (GB), R.H. Friend: "Optical investigations of conjugated polymers", pages 37-46; see section 1, "Introduction"; section 2, "Materials"; figures 1-3; section 4b; pages 43-45
A	(cited in the application)
Y	US, A. 4672265 (K. EGUCHI et al.) 9 June 1987; see claims; figures 1-5; column 12, line 50 - column 14, line 38
A	(cited in the application)
A	EP, A. 0294061 (THE BRITISH PETROLEUM CO.)
IV. CERTIFICATION	
Date of the Agent's Certificate of the International Search	Date of Issuing of the International Search Report
12th June 1990	11 07 90
International Searching Authority	Signature of Authorizing Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE	H. DANIELS

Form PCT/GB 90/00584 (January 1989)

PCT/GB 90/005

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (continued from the second sheet)	
Category	Document
	p.1.c.) 7 December 1988 see the whole document (cited in the application)
A	Japanese Journal of Applied Physics, volume 21, no. 5, June 1982, (Tokyo, JP), K. Kojima et al.: "Electroluminescence in polyethylene terephthalate (PET)I. Impulse voltage", pages 860-864; see the whole document
A	US, A. 3621321 (D.F. WILLIAMS et al.) 16 November 1971 (cited in the application)
A	Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1983, (Leitchworth, Herts., GB), D.G.H. Ballard et al.: "A biotech route to polyphenylene", see pages 954-955 (cited in the application)
	-----

Form PCT/ISA 110 (March 1989) (January 1989)

## 国际调查报告

GB 9000584  
SA 36095

This report sets the international search results in accordance with the international search report. The search results are as contained in the European Patent Office EDP file no. 3167/90. The European Patent Office is not responsible for the performance of the search for the purposes of information.

Patent number used in search report	Publication date	Patent number identified	Publication date
US-A- 4672265	09-06-87	JP-A- 61037887	22-02-86
		JP-A- 61037888	22-02-86
		JP-A- 61037889	22-02-86
EP-A- 0294061	07-12-88	JP-A- 1152419	14-06-89
		US-A- 4923288	08-05-90
US-A- 3621321	16-11-71	None	

For more details about the search, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

H 01 L 33/00

A

8934-4M

- ⑭発明者 パローグス ジェルミー ヘンリー  
アメリカ合衆国、ニューヨーク00516 コールド スプリング パーソネイジ ストリート 11
- ⑯発明者 ブラッドリー ドナル ドナツト コーナー  
イギリス国、ケンブリッジ シービー 3 0デイー 5 チャーチ カレッジ (無番地)
- ⑰出願人 ケンブリッジ キャピタル マネージメント リミテッド  
イギリス国、ケンブリッジ シービー 1 2ジエービー ステーション ロード 13
- ⑱出願人 リンクスペイル リミテッド  
イギリス国、ケンブリッジ シービー 2 1デイーエス トリニティー レイン ザ オールド スクールズ (無番地)

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)10月14日

【公表番号】特表平4-500582

【公表日】平成4年(1992)1月30日

【年通号数】

【出願番号】特願平2-506028

【国際特許分類第6版】

H05B 33/14

C08G 61/02 NLF

C09K 11/06

H01L 33/00

【FI】

H05B 33/14 0380-3K

C08G 61/02 NLF 9042-4J

C09K 11/06 Z 9636-4H

H01L 33/00 A 7809-2K

手 続 補 正 書

平成 9 年 4 月 1 8 日

特許庁長官様

1. 事件の表示 平成2年 特許願 第506028号

2. 補正をする者

特許出願人との関係 特許出願人

生 所 イギリス国、ケンブリッジ シービー1  
2フュービー ステーション ロード 13  
名 称 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー  
リミテッド

3. 代 理 人

所 東京都渋谷区代々木2丁目1番1号  
新宿7ビル16階(〒151-0053 3320-1253)  
氏 名 (7766) 井堀士 千 葉 剛

4. 補正命令の日付 自 発

5. 補正対象書類名 明細書

補正対象項目名 「発明の名称」、「発明の説明」ならびに  
「請求の範囲」

明 細 書

発明の名称

エレクトロルミネセンス素子

発明の説明

技術分野

本発明は、エレクトロルミネセンス(EL)素子に関し、一層詳細には、発光層が半導体であるエレクトロルミネセンス(EL)素子に関する。

発明の背景

エレクトロルミネセンス(EL)素子は、電界の影響により発光するよう構成されている。このように使用される半導体における物理的過程に対する一般的な作用は、半導体の相対する電極から半導体に注入される電子・正孔対の放射結合を通して行われる。その一例を挙げると、ガリウムとリン、および同様のⅢ族-Ⅴ族の半導体を基礎とする発光ダイオードがある。

これらの素子は、効果的且つ広範囲に利用されているものの、その大きさが非常に微小であるために大きな領域を有する画面上に使用するには、困難を伴うばかりか不経済でもある。

大きな領域を有する画面上の使用が可能な代替品の材料は数種類が知られており、無機半導体の中、ZnSに最も多大な努力が向けられた。この系は無視できない実用上の欠点、第1に信頼性が乏しいという問題が存在する。前記ZnSに係るメカニズムの一部は、強電界下において、半導体を通して一種のキャリアが加速されることにより、放射発光によって緩和する半導体の局所的励起が生じることであると考えられる。

有機材料の中、アントラセン(anthracene)、ペリレン(perylene)、そしてコロネン(coronene)のような単体芳香族分子(simple aromatic molecules)がエレクトロルミネセン

スを示すことが知られている。

これらの材料の適用上の問題点としては、ZnSと同様にそれらが信頼性を欠くばかりか、これらの有機層と電流注入電極層 (current-injecting electrode layers) との接合が困難なことである。

有機材料の昇降などの技術は、得られる層の厚度が低く、昇降品性が強いという欠点がある。

芳香族化合物に好適なラングミューアプロジエクト層などの技術は、膜の品質の劣化、能動物質の劣化、さらには、製造コストの高騰を招く。

アントラセン (anthracene) を利用したエレクトロルミネセンス素子は、米国特許3,621,321号に開示されている。この素子は、多重の電圧を消費し、且つ低ルミネセンスであるという不都合を有している。

改良された素子の提供を試みるべく、米国特許4,672,265号には、発光層を2層からなる構造としたエレクトロルミネセンス (EL) 素子が記載されている。

しかしながら、前記2層構造に用いられる物質は、前述の不都合を有する有機材料である。

#### 発明の開示

本発明は、前記の不都合を未然に回避するか、若しくは少なくとも前記不都合を低減化することを可能とするエレクトロルミネセンス (EL) 素子を提供することを目的とする。

本発明は、少なくとも一種の共役ポリマーからなる高密度で導層からなるポリマー膜形状の半導体層を含むエレクトロルミネセンス素子を提供するものであり、第1接触層 (first contact layer) は、半導体層の第1の表面と接し、第2接触層 (second contact layer) は、半導体層の第2の表面と接する。半導体層のポリマー膜は第2接触層を第1接触層に対して正にするように半導体層を介して第1および第2の接触層に電界をかけると電荷キャリア (charge carriers) が半導体層に注入され

うものである。

さらに別の実施例では、共役ポリマーはPPVであり、接触層の一つは非晶質シリコンからなり、他方の接触層は、アルミニウム、金、マグネシウム-亜合金、酸化インジウムからなる群のうちから選択される。

これらの実施例は、第1接触層あるいは第2接触層のうちのいずれかを基板に積層し、PPVの層を付与し、そして、その上に前記積層されなかった接触層を積層することによって達成される。

好適には、ポリマー膜は、概ね10ナノメートル (nm) から5マイクロメートル ( $\mu\text{m}$ ) の範囲の均一な厚さを有し、共役ポリマーは1エレクトロンボルト (eV) から3.5エレクトロンボルト (eV) の範囲で半導体バンドギャップを有する。その上、ポリマー膜の電界発光領域における共役ポリマーの割合は、膜内に存在する共役ポリマー中での電荷移動の浸透阻値を低減するのに十分である。

本発明の第2の態様によれば、少なくとも一種の共役ポリマーから成る厚い緻密な重合体膜の形状の半導体層を、前記ポリマーの導膜をポリマー導膜として基板に付着させ、次に付着した前記ポリマーを高温に加熱して共役ポリマーを生成する工程によって基板に付着させ、第1の接触層の導膜を前記半導体層の第1の表面と接して設け、そして、第2の接触層の導膜を前記半導体層の第2の表面と接して設けるエレクトロルミネセンス素子を製造する方法であって、ポリマー膜が、第2の接触層を第1の接触層に対して正にするように前記半導体層と接した第1及び第2の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法が提供される。

共役ポリマーとは、ポリマーの骨格に沿って非発光 $\pi$ 電子系を有するポリマーを意味する。非発光性 $\pi$ 電子系は半導体特性をポリマーへ付与し、そして、ポリマーの骨格に沿って高い移動度を有する正と負の電荷キャリアを担持する能力をポリマーに付与する。

そのようなポリマーは、例えば、R. H. フレンドにより、Journal

、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子が提供される。

本発明は、当該発明者によりなされた、好適な接触層から電荷キャリア (charge carriers) がエレクトロルミネセンス素子に注入されることにより発光することを用いた共役ポリマーからなる半導体に発光の基盤を有している。

共役ポリマーそれ自体は知られている。例えば、それらは、光学変調器 (optical modulator) に用いられることが欧州特許出願第0294001号で検討されている。この場合には、第1の電極と第2の電極の間に位置する変調構造の活動層 (active layer) にポリアセチレンが用いられている。光学変調効果を生じさせる活動層 (active layer) に空間電荷領域を形成するために、一つの電極と活動層 (active layer) との間に絶縁層 (insulating layer) を設けることがある。そのような構造では、電子の空間 (charge space) が存在するためにその層が発光に寄与する電子-正孔対 (electron-hole pair) の形成を妨げるため、エレクトロルミネセンス素子には不適当である。いずれにせよ、欧州特許出願第0294001号のエレクトロルミネセンス素子では、光学変調効果がそれによって破壊されるので、全く望ましくない。

本発明に係る素子において、共役ポリマー (Conjugated Polymer) はポリ (p-フェニレンビニレン) であるのが好ましく、第1の電荷注入接触層 (first charge injection contact layer) は、一例の発光に準い酸化物質が形成されたアルミニウムの層からなり、半導体層の第1の表面は酸化物質と接し、第2の電荷注入接触層 (second charge injection contact layer) はアルミニウムまたは金の層である。

他の実施例では、共役ポリマーはPPVであり、第1接触層 (first contact layer) がアルミニウム、若しくはマグネシウムと銀の合金で、第2接触層 (second contact layer) は、酸化インジ

of Molecular Electronics 4 (1986) January-March, No. 1. の37ページから46ページで検討されている。

本発明の基礎となるメカニズムは、以下のとおりである。すなわち、正の接触層は、ポリマー膜に正の電荷キャリアを注入し、負の接触層は、ポリマー膜に負の電荷キャリアを注入する。前記電荷キャリアは、結合して放射的に崩壊する電荷対を形成する。これを達成するために、正の接触層は高い仕事関数を有するように、また、負の接触層は低い仕事関数を有するように選択するのが好ましい。従って、負の接触層は、電子注入材料、例えば、ポリマー半導体層と接触し、金属あるいはドーパド半導体 (a doped semiconductor) のような電子注入材 (electric-injecting material) から構成され、回路を介して外部電位を印加することによって負電位を生じる時、電子のポリマー半導体層への注入がなされる。正の接触層は、例えば、金属やドーパド半導体 (a doped semiconductor) のような正孔注入材料 (hole-injecting material) から構成され、ポリマー半導体層と接触し、外部電位を印加することによってポリマー半導体に対して正にされた時に、ポリマー半導体層に一般に正孔と呼ばれる正の電荷が注入される。

所望のエレクトロルミネセンス (電界発光) を生ずるためには、ポリマー膜は非発光性再結合の中心として作用する欠陥が実質的に存在しないことを必要とする。そのような欠陥はエレクトロルミネセンスを妨げるからである。

所謂、「緻密な」ポリマー膜とは、実質的に空間が排除されたポリマー膜を意味する。

少なくとも一つの接触層は、電子注入材 (electric-injecting material) に加えて、電子対正孔のEL層への注入比を制御し、且つ放射環境が接触層の電子注入材 (electric-injecting material) から起ることを促進するのに役立つ材料、好ましくは有機材料を含むことが可能である。

共役ポリマーの膜 (the film of conjugated pol

mer)は、好適には、一種類の共役ポリマーあるいは、共役ポリマーを含む単一コポリマーから構成される。またあるいは、共役ポリマー (conjugated polymer) からなる膜は、共役ポリマー、またはコポリマーと別の適当なポリマーとの混合物から構成されることも可能である。

さらに好適なポリマー膜の特徴は以下の通りである。

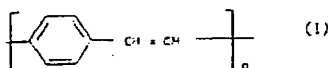
(i) ポリマーは酸素、湿度、温度の上昇に対して安定である。

(ii) ポリマー膜は下地層との間の良好な接着性、湿度上昇および圧力圧迫を原因とする亀裂の発生に対する阻止能力並びに腐蝕、膨張、再結晶あるいは他の形態変化に対する抵抗性を有するべきである。

(iii) ポリマー膜は、例えば、高結晶性と高融点により、イオン/原子移動工程に対して回復性があるべきである。

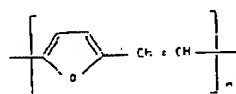
次に、本発明に係る実施例の一例を、図面を参照しながら記述する。

共役ポリマー膜は、好適には、下記構造式のポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV]であり、下記構造式において、フェニレンリングは、必要に応じて各々独立してアルキル基(好適にはメチル基)、アルコキシ基(好適にはメトキシ基若しくはエトキシ基)、ハロゲン(好適には塩素若しくは臭素)またはニトロのなかから選択され置換される。



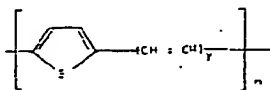
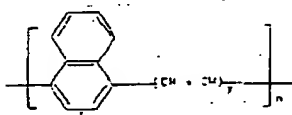
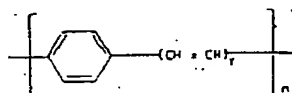
これらの代用多環系または前記フェニレンリングに関して説明した種類の一あるいはそれ以上の数の置換基を有することができる。

(ii) フェニレンリングをフラン環などの複素環系に置換することによって得られる、以下のような構造を示すポリマー。



前記のとおり、上記フラン環もフェニレンリングに対して先に述べた種類の一あるいはそれ以上の数の置換基を有してもよい。

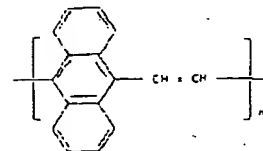
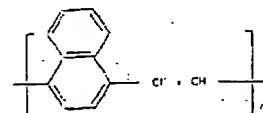
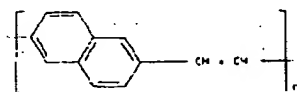
(iii) 各々のフェニレンリング(若しくは上記iあるいはiiにおいて説明した他の環系の一つ)に結合したビニレン部分の数を増やすことによって得られる以下のような構造を示すポリマー。



ポリ(p-フェニレンビニレン)から誘導されるその他の共役ポリマーもまた、本発明に係るエレクトロルミネセンス(EL)素子のポリマー膜として使用されるのに適している。

以下にそのような誘導体の典型的例を示す。

(i) 構造式iのフェニレンリングを複素環系に置き換える、例えば、フェニレンリングをアントラセンあるいはナフタレン環系に置換することによって得られる、以下のような構造を有するポリマー。



前記構造式において、yは2、3、4、5、6、7を示す。

同様に、これらの環系は前記環の置換基を有してもよい。

これらの種々の異なるPPV誘導体は、異なる半導体エネルギーギャップを有する。このことは全可視スペクトル域に渡って異なる波長で発光するエレクトロルミネセンス素子を構成することを可能とする。

共役ポリマー膜は、溶液加工または溶融加工が可能な「前駆体」ポリマーを化学処理および/または熱処理することによって製造することができる。後者の前駆体ポリマーは引き続き脱離反応によって共役ポリマーに転化する前に精製または所望の形状に前処理することができる。

前記の各種のPPV誘導体膜は、適当なスルホニウム前駆体を使用することにより同様の方法で導電性基板上に付着することができる。

一般に、スルホニウム塩前駆体(II)よりも有機溶媒に対する溶解度が高いポリマー前駆体を用いるのが有利な場合がある。アルコキシ基(通常メトキシ)あるいは、トリジニウム基のような親水性の低い基によって前駆体中のスルホニウム基を置き換えることにより有機溶媒に対する溶解度を高めることが達成できる。

代表的には、ポリ(フェニレンビニレン)の膜は、例1図に示されるような反応図式に基いた方法により、導電性基板上に付着される。スルホニウム塩単量体(II)は、水溶液、水ニタール溶液、若しくはメタノール中で前駆体ポリマー(III)に合成される。そのような前駆体ポリマー(III)の溶液は、ホトリソ処理のために半導体基板上で用いられている一般的なスピンコーティング技術により導電性基板上に付着することができる。次に、得られた前駆体ポリマー(II)膜は、通常200℃から350℃の温度に加熱処理してポリ(フェニレンビニレン)(I)に転化される。

単量体(II)の化学合成、その前駆体(III)への重合、そしてPPVへのための熱転化のために必要な詳細な条件は、文献、例えば、D. D. C. BradleyによるJ. Phys. D (Applied Physics)、20、1389(1987)およびJ. D. Sienker Smith、R. W. Len

z & G. WegnerによるPolymer, 30, 1048 (1989)に記載されている。

ポリ(フェニレンビニレン)膜は、10 nmから10  $\mu$ mの厚さで得られることを見出した。これらのPPV膜は、ごくわずかなピンホールしかみられない。PPV膜は、約5 eV (500 nm)の半導体エネルギーギャップを有する。

従って、例えば、*n*-ジアルキルスルホニウム成分をテトラヒドロチオフェニウム成分に置き換えることができる。直鎖ジアルキルスルホニウムは、テトラヒドロチオフェニウムに置換可能である。

それ以外の適当な共役ポリマーの膜を形成する材料は、ポリ(フェニレン)である。

この材料は、5、6-ジヒドロキシシクロヘキサ-1、3-ジエンの生化学的に合成される誘導体を出発物質として製造することができる。これらの誘導体は、ラジカル開始剤を使用することによって重合して単一溶媒に溶ける前駆体ポリマーとすることができる。このポリ(フェニレン)の製造は、Ballard et al, J. Chem. Comm. 954 (1983)により詳細に記載されている。

ポリマー前駆体溶液は、導電性基板上に薄い膜としてスピニングされ、そしてその後通常140℃から240℃の範囲で熱処理されて共役ポリ(フェニレン)ポリマーに転換される。

ビニル若しくはジエン単量体を用いる共重合もまたフェニレンコポリマーを得るように行うことができる。

それ以外の種類の共役ポリマーの膜に必要とされる使用できる材料は、主共役電に結合した巨大な側鎖基の存在によって、あるいは、少なくとも一つ以上の成分が非共役である共重合の精微体共役ポリマーを含むことにより、溶液による加工、あるいは溶解による加工のいずれかによる共役ポリマーである。例えば、前者の例には以下のようなものが含まれる。

(a) ポリ(4,4'-ジフェニレンジフェニルビニレン) (PPV) は、両

半導体エレクトロルミネセンス層は、異なるバンドギャップおよび/または多くの電荷溝を含むポリマー層を有する複合層として形成されているので、例えば、電荷注入層からエレクトロルミネセンス素子の領域内への注入電荷の集中が達成される。複合層は、ポリマー層の溶解析出によって形成することができる。種々の膜がスピニング若しくはドローコーティングにより共役ポリマーに前駆体の形で付着される場合、共役ポリマーへの転化工程によって膜が溶解しないようにされるので、その後の層をこの先に付着された膜を溶解することなく同時に付与することができる。

#### 図面の簡単な説明

本発明をよりよく理解するために、また如何にして実施することができるかを示すために添付図面とともに実施例を示す。

第1図は、共役ポリマーを配設するための反応図式を示す図であり、第2図並びに第3図は、本発明に係るエレクトロルミネセンス素子の概略図であり、

第4図は、第2図並びに第3図に記載されたエレクトロルミネセンス素子の発光出力を示すグラフ、

第5図並びに第6図は、本発明に係る往の実施例に係るエレクトロルミネセンス素子の電流対発光、および出力強度対印加電圧を示すグラフであり、そして

第7図並びに第8図は本発明のさらに他の実施例に係る電流出力と電界発光強度を示すグラフである。

#### 好ましい実施態様の説明

「実施例1」

第2図および第3図を参照しながらエレクトロルミネセンス(EL)素子の構造を以下に説明する。

ガラス基板、約1 mmの石英または、例えば、ホウケイ酸塩ガラス1の上面に

方のビニレンの炭素がフェニレンリングにより置換されているアリーレンビニレンポリマーである。それは、薄い膜を形成できるように普通の有機溶媒に溶解する。

(b) ポリ(1,4-ジフェニレン-1'-フェニルビニレン)とポリ(1,4-フェニレンジフェニルビニレン)ポリマーはPPVの類似物質であり、それぞれ一つあるいは両方のビニレンの炭素がフェニル基と置換されている。それらは各々有機溶媒に溶解、

キャストまたはスピニングによって形成される。

(c) ポリ(3-アルキルチオフェン)ポリマー(アルキルは、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ウンデシル、ドデシル等のいずれか一つ)は普通の有機溶媒中で溶液加工可能であり、また、長いアルキル基(アルキルはオクチルと等しいかそれ以上に長い)は溶液加工可能である。

(d) ポリ(3-アルキルピロール)ポリマーはポリ(3-アルキルチオフェン)ポリマーと類似であることが予想される。

(e) ブチルよりも大きなアルキル基を有するポリ(2,5-ジアルコキシ-p-フェニレンビニレン)ポリマーは溶液加工可能である。

(f) ポリ(フェニルアセチレン)は主鎖中の水素原子がフェニル基に置換されたポリアセチレンの誘導体である。この置換によっては、材料は可溶性にされる。

ポリマーの必要とされる処理可能性とそれによって導電性基板上に必要とされるポリマーからなる薄い均一な膜が容易に得られるように、他のポリマーと共役ポリマーが混合された混合ポリマーが選んでいる場合もある。

共役ポリマーの膜を形成するのに、そのようなコポリマーまたはポリマーブレンドを用いる時、前記共役ポリマーの膜を組み入れるエレクトロルミネセンス素子の活性部位は、コポリマーあるいはポリマーブレンドのパーコレーションしきい値と同じかそれ以上に大きい多数の共役ポリマー部位を包含しなければならない。

第1の電荷注入接触層2を形成した。電荷注入接触層は、約20 nmの厚さの層を作るためのシャドウマスクを介してアルミニウムを熱蒸着させて形成した。前記シャドウマスクを使用して幅2 mm、間隔2 mmおよび長さ15 mmの一連の平行に並ぶ細片状であるパターンを形成する。得られたアルミニウム電荷注入接触層を次に薄い炭酸化合物層3を形成するために空気中にさらした。このようにして電注入接触層を形成した。

2.3 mlのメタノールにつき1 gのポリマー濃度PPVの前駆体メタノールを前記の結合基板にスピニングした。これは、結合基板の全表面にポリマー溶液を塗布し、次にその上面を水平に保持して5000 r. p. m. までの速度で軸の回りに回転することによって達成された。次に、得られた基板とポリマー前駆体層をバキュームオーブンで300℃の温度で加熱した。この処理結果によって、前駆体ポリマーはPPVに変換された。得られたPPV膜4は100 nmから300 nmの厚さであった。必要最低限の膜の厚さを膜のコンダクタンスによって決定し、下限は20 nm程度である。しかしながら、好ましい厚さの範囲は20 nmから1  $\mu$ mの範囲である。

次に、第2の電荷注入接触層5が、PPV膜の上に金あるいはアルミニウムを蒸着させて形成される。シャドウマスクを再度使用してPPV膜の表面上にパターンを形成し、幅2 mm、間隔2 mm、長さ15 mmの平行に並ぶ一連の細長い小片を第1の電荷注入接触層に直交して形成した。第2の電荷注入接触層の厚さは、20から30 nmの範囲であった。このようにして正孔注入接触層を形成した。

電荷注入接触層のうち少なくとも一つは、素子の表面に堅固にエレクトロルミネセンス(EL)素子から発光をなすために透明、若しくは半透明であることが望ましい。本実施例では、このことは金、若しくはアルミニウムの層が30 nm以下の厚さである時になされる。PPV膜の厚さが約200 nmの素子に關し、電荷注入および強力なエレクトロルミネセンスの発現に対するしきい電圧は、約40ボルトである。この電圧は、2  $\times 10^4$  V/cmのしきい電界を印加する。素子の出力は、100 KHzまでの周波数にはほとんど依存しなかった。この

ことはエレクトロルミネセンス(EL)素子の応答時間が非常に短く、そして13マイクロセカンドより短いことを示している。エレクトロルミネセンス(EL)素子を使用する時、特別な用心をすることなく真空中で作用し、極低温下の発光はなにも示さなかった。

素子から出力された光は、格子モノクロメータにより分光され、シリコン光起電力のセルで検出し、計測は、室温20℃で、且つ、低温下において、光学通路を有する低温保持装置に素子を保持して行った。その結果を図4に示す。エレクトロルミネセンス(EL)素子のスペクトルは、ピークが温度によってその位置をわずかにシフトして0.15eVだけ異なっており690nmから500nm(1.8eVから2.4eV)のスペクトル範囲で発光することを示している。

エレクトロルミネセンス(EL)素子層と比べて高い仕事関数を有するので電子注入接触層は、(非晶質あるいは結晶性)のn-ドーパシリコン、酸化膜を有するシリコン、純粋、若しくは金などの他の金属との合金であるアルカリ、およびアルカリ土類金属である。また、"n形ドーパ"共役ポリマーの層を、金属層と電界発光ポリマー層との間に介在させて電子注入接触層を形成することもできる。

エレクトロルミネセンス(EL)素子と比べて高い仕事関数を有するので正孔注入層として用いられるのに適した他の材料は、インジウム/スズ酸化物(可視スペクトル部で透明である)、白金、ニッケル、パラジウム、および黒鉛である。また、電気化学的に重合されたポリピロール、ポリチオフェン等の"p形ドーパ"共役ポリマーの薄膜を金属層と電界発光ポリマー層との間に入れることによって正孔注入層を形成することもできる。

前記材料は、以下のように付与することができる。すなわち、白金のような融点温度が時に高い金属を除いた全ての合金は、蒸着により付与することができる。インジウム/錫の酸化物を含む全ての合金は、DCあるいはRFスパッタリング法および電子ビーム蒸着法を用いて付与することができる。非晶質シリコンの付与はシリコンとホスフィンなどのドーピング剤との混合物からグロー放電法を用いて行うことができる。

マグネシウムは、仕事関数が小さいので、負極の材料として用いるのが望ましい。銀を加えて合金とするのは、ポリマー層に対する金属膜の接触性を良くし、酸化に対する耐性が改善される。この例における電流/電圧特性およびエレクトロルミネセンス特性に、実施例2に記載のものと類似していた。

#### 「実施例4」

これらの構造体は、負の電極として作用する非晶質シリコン、水素化金属及び正の電極として作用する酸化インジウムを用いて製造した。アルミニウムまたはクロムの蒸着金属接触層を有するガラス基板を使用する。次に、非晶質シリコン-水系膜を以下に詳細に説明する高周波加熱(RF)スパッタリングによって付着させた。

使用するRFスパッタリング装置は二つのターゲット及び液体窒素冷却ゲッターを有し、5cmのターゲット-基板間隔で操作される。処理室は $5 \times 10^{-4}$  mbarのベース圧力である。マグネトロンターゲットに3mmの厚さにn-ドーパS1ウェハ層を保持させる。試料を付着させる前に1~2時間予備スパッタリングすることによってこれらのターゲットを浄化する。上記のようにして製造された基板を、3cmの厚さのCu及びAl基板の温度が50~300℃になるように放射加熱する。基板を約5 r. p. m. で回転する。使用するスパッタリングガスは $C_2F_4$ 、 $0.07 \sim 0.013$  mbarの圧力において30%の $H_2$ を含むArであり、蒸着の間断続して処理室に通ず。使用するRF出力は2Wの反射出力を有して250Wである。付着速度は代表的には12nm/分であり、この場合1μmの厚さに対し1.5時間の付着時間を要する。

得られた非晶質シリコンは赤茶色であり、 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有している。この抵抗率は試料の上側または下側に長さ3mm、間隔0.25mmで二つのAlパッドを蒸着し、それら二つのコンタクト間の抵抗を測定することによって求めた。

次に、非晶質シリコン-水系膜に、上記実施例1に記載したように、PPVの層を付与し、引き続き実施例2に記載した手順を用いてこのPPV層の上に直接

以下は、これらの材料を使った構造体の例である。

#### 「実施例2」

この実施例の構造体は、一連のガラス基板の上層として付着される。まず、導電性であるが透明な酸化インジウムを酸化物の存在下にインジウムターゲットからイオンビームスパッタリングする方法によって基板の上に付着させた。

代表的には $2 \times 10^{-4}$  mbarの真空圧力の存在下に代表的に0.1nm/秒の付着速度でのインジウムターゲットからのイオンビームスパッタリングによって、代表的に $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有する透明な酸化インジウムの膜が形成された。代表的に、100nmの厚さによって単位面積当たり約50Ωの比抵抗が与えられる。そのような膜は可視スペクトル部において90%より好ましい光学透過係数を有している。

次に、PPV層を上記実施例1に記載した手順を用いて酸化インジウム層上に付着させる。最後に、アルミニウムの上部接触層を代表的には50nmの厚さに蒸着によって付着させる。この構造体を操作すると、酸化インジウム接触層が正の接触層として、及びアルミニウム接触層が負の接触層として機能する。発光は酸化インジウム層を通して見られる。

このようにして構成された、70nmの厚さのPPV層を有する構造体の結果を図5図及び第6図に示す。発光に関連する電流のしきい値は第5図において約4Vであることがわかる。素子の分光的に緩和した光出力の強度の変動を第6図に電流の関数として示す。

#### 「実施例3」

この構造体の製造は上部金属接触層までは上記実施例2と同じである。本実施例では、蒸着によって銀とマグネシウムとの合金を付着させて、負の接触層として作用する上部接触層を形成する。蒸着は1:10のモル比の銀及びマグネシウム粉末の混合物をボート中で加熱することによって実施され、代表的に50nmの厚さの膜が付着された。

酸化インジウム層を付着させた。

上記工程を用いて製造した面積14mm<sup>2</sup>、シリコン-水系膜の厚さ1μm、PPV層の厚さ40nm及び酸化インジウム層の厚さ250nmの構造体に関して得られた結果を図7図及び第8図に示す。第7図に、順バイアス(酸化インジウム層が正)における素子の可視近赤外特性を、また第8図に電流に対する総的光出力の変動を示す。電荷注入及び発光は約17Vで開始され、本実施例の場合抵抗性のシリコン-水系膜が存在するために、このしきい値を越えた電流の上昇は、例えば、第5図に示すように、そのような層を有しない構造体に見られるよりなだらかである。

また、この種の構造体は逆バイアス(シリコン-水系膜接触層に対して酸化インジウム接触層が負)においてより高い電界発光を示した。しかしながら、順バイアスで操作するのが好ましい。

#### 「実施例5」

最上層である酸化インジウム層を、半透明のAlまたはAlと置き換えたことを除いて、実施例4におけるように製造した。最上層を、厚さ約20nmの厚さとしてなる構造体は電子発光を示す層である。これらの素子は、上述した各実施例と同様の特性を示す。

実施例4の製造方法は、実施例2および実施例3に示した接触層にも適用することができる。

シリコン/水系膜および酸化インジウム層を付着するためのそれ自体公知の方法がある。シリコンの場合、これは、シランのグロー放電と蒸着を含む。付着方法は、蒸着、RFおよび直流スパッタリングを含む。

電荷注入接触層の厚さの選択は、用いられる付着技術と、接触層における所望の光学的透明性によって決定される。電荷注入の容易性は、電荷注入接触層を合金層として構成することで改められる。この合金層は、正孔および電子を失くすための酸化および還元共役ポリマーの薄膜層を含む。これらの特別な共役ポリマー層は、活性状態の電界発光ポリマーと同様であってもよい。このよ



うな物質をドーピングする方法は、この分野においては良く知られており、「導電性ポリマーハンドブック」(ティ、ジェイ、スコアタイム(T. J. Skotheim))に良く書かれている。

少なくとも一つの電荷注入接触層は、素子の平面に垂直に発光させるため透明または半透明であるのが好ましいが、例えば、素子の平面内での放射が要求されない場合には必ずしもその限りではない。

製造されるエレクトロルミネセンス素子のサイズの限界は、スピンコーティングに使用することができる基板のサイズによって決定される。例えば、このようにして、直径15cmのシリコンウエハのコーティングが行われる。さらに、広い面積のコーティングを行うためには、ドーコーティングなどの技術がその代わり用いられる。従って、平方メートルの範囲の面積を有する共役ポリマーを用いたエレクトロルミネセンス素子を構成することが実現できる。

エレクトロルミネセンス素子は電界発光が役に立つ様々な用途に適用することができる。それは、従来、半導体LEDが使用されていたところに使用することができる。それはまた従来のLEDが使用されていたところにも使用することができる。

エレクトロルミネセンス素子は視角が広い。さらに、大面積液晶ディスプレイが通過した基板の平面性及び間隔に関する問題を、大面積エレクトロルミネセンス素子は解決することができる。エレクトロルミネセンス素子はマトリックスアドレス型ディスプレイ、例えばテレビジョン及びコンピュータディスプレイに特に適している。マトリックスアドレス型ディスプレイに使用するエレクトロルミネセンス素子の一例を第2図に示す。ここでは、各電荷注入接触層が半導体層のいずれかの面に相対的に互いに付着する。一方の接触層の細片が他方の接触層の細片と面交している。ディスプレイの画素と呼ばれる個々のエレクトロルミネセンス素子、すなわち半導体層の各領域のマトリックスのアドレス指定は低い電荷注入接触層及び高い電荷注入層を選択することによって達成される。さらに、エレクトロルミネセンス素子は上記のように応答速度が速いので、テレビジョン受像機として使用するのに適しており、特に発光色を共役ポリマー、またはそ

の半導体バンドギャップを選択することによって制御することができるので、混色に適合するグリーン、レッド及びブルー色素を用いるカラーディスプレイがエレクトロルミネセンス素子中に異なる共役ポリマーを配置することによって可能となる。

#### 産業上の利用分野

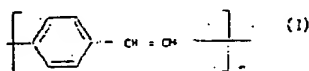
EL素子は、例えば真鍮ダッシュボードの表示器、監視器またはビデオ記録器の個々の造形素子としても使用することができる。各素子は目的とする用途に要求される形状に製造することができる。さらに、EL素子は平らである必要がないので、例えば、その製造後に三次元的形状、例えば凹凹または航空機の風防ガラスの形状に造形することができる。そのように使用するためには、前駆体ポリマーをポリエステル、ポリフッ化ビニリデンまたはポリイミドなどの透明ポリマーフィルムのような適切な基板に付与する必要がある。前駆体ポリマーをそのような可塑性ポリマーフィルムに付与するならば、ロール上でのエレクトロルミネセンス素子の連続製造が可能となる。あるいはまた、前駆体ポリマーを、例えばドーコーティング法を用いて予め製造された基板板上に付与することもできる。

エレクトロルミネセンス素子は、それを光学増倍および/または電磁増倍と効果的に光学結合させて光源として作用するように光通信への用途が考えられる。同様な用途が「サイエンス・アンド・テクノロジー・イン・ジャパン」、8〜14頁(1989年7月)に「オプティカル・インフォメーション・プロセッシング」という題名でサトシ・イシハラによって記載されている。

エレクトロルミネセンス素子光源はレーザーとして適切に使用することができる。

#### 請求の範囲

1. 少なくとも一つの共役ポリマーからなる導電性ポリマー膜の形状を有する半導体層を有したエレクトロルミネセンス素子であって、選択され、第1のタイプの電荷キャリア層電界をかけることによって前記半導体層に放出される第1の表面に接する第1の接触層と、選択され第2のタイプの電界をかけることによって前記半導体層に放出される第2の接触層とを含み、半導体層のポリマー膜は十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有し、前記半導体層の第1と第2の接触層の間に電界をかけたときに前記第1の接触層に対して第2の接触層を正にすべく前記電界キャリアが前記半導体層の中に注入されて共役ポリマー電荷キャリア対を形成するように結合されて発光し、励起することにより、前記共役ポリマーから発光が行われることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
2. 請求項1記載のエレクトロルミネセンス素子において、共役ポリマーが式



[式中、フェニレン環は、必要に応じてそれぞれ独立してアルキル(好適にはメチル)、アルコキシ(好適にはメトキシまたはエトキシ)、ハロゲン(好適には塩素または臭素)またはニトロの中から選択される一つあるいはそれ以上の置換基を有しているものより]のポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV]であることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

3. 請求項1または2記載のエレクトロルミネセンス素子において、前記導電性ポリマーフィルムは100nmから300nmの厚さ的に均一な厚さを有することを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
4. 請求項1乃至3のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、共役ポリマーが1eVから3.5eVの範囲内で半導体のバンドギャップを有

することを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

5. 請求項1乃至4のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、ポリマーフィルムのエレクトロルミネセンス領域において共役ポリマーの割合はフィルムに存在する共役ポリマーにあってキャリアを移動させるために十分な浸透しきい値を有するものであることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
6. 請求項1乃至5のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、第1のキャリアの注入接触層は薄い酸化層を形成したアルミニウムからなる一つの導電性表面層を有し、半導体層の第1の表面が前記酸化層と接触していることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
7. 請求項1乃至6のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、第1の接触層はアルミニウム、若しくはマグネシウムと銅の合金からなるグループから選択されることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
8. 請求項6記載のエレクトロルミネセンス素子において、第2のキャリア注入接触層はアルミニウムと金からなるグループから選択されることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
9. 請求項1乃至8のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、第1と第2のキャリア注入接触層は少なくとも一つが半透明であることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
10. 請求項1記載のエレクトロルミネセンス素子において、第2の接触層は酸化インジウムであり、若しくは酸化インジウムスズであることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
11. 請求項1乃至9のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、第1の接触層は非晶質シリコンからなり、第2の接触層はアルミニウム、金および酸化インジウムから構成されるグループから選択されることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
12. 請求項1乃至11のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、少なくとも第1と第2のキャリア注入接触層の一つは支持基板に接触して

いることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

13. 請求項9記載のエレクトロルミネセンス素子において、支持基板は石英ガラスからなることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
14. 請求項1乃至13のいずれかに記載のエレクトロルミネセンス素子において、前記エレクトロルミネセンス素子によってアレイを形成し、前記第1と第2のキャリア注入接触層が前記アレイに選択的にアドレスすることを許容すべく配列されていることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
15. 少なくとも一種の共役ポリマーからなる薄い緻密な重合体膜の形状の半導体層を、前記ポリマーの薄膜をポリマー薄膜として基板の上に付着させ、次に付着した前記ポリマーを高圧に加熱して共役ポリマーを生成する工程によって基板の上に付着させ、第1の接触層の薄膜を前記半導体層の第1の表面と接して設け、そして、第2の接触層の薄膜を前記半導体層の第2の表面と接して設けるエレクトロルミネセンス素子の製造方法であって、第2の接触層を第1の接触層に対して互にするように前記半導体層の第1及び第2の接触層間に電界をかけると、電荷キャリアが半導体層に注入されて、半導体層から発光がなされるように十分に低い濃度の外部電荷キャリアを有していることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。
16. 請求項15記載の製造方法において、まず、支持基板の上に前記第1の電荷注入接触層を付着させて複合基板を形成し、前記第1の電荷注入接触層上に薄い緻密なポリマー膜として前記前駆体ポリマーを付着させ、次に複合基板及び前駆体ポリマーをポリマー膜中に前記共役ポリマーを生成する高圧に加熱し、最後に前記第2の電荷注入接触層をポリマー膜上に設けることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。
17. 請求項15または16記載の製造方法において、前駆体を構成するポリマーは可溶性且つ薄いポリマーフィルムとしてスピンコーティングにより前記基板の上に設けられることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。
18. 請求項15乃至17のいずれかに記載の製造方法において、

前記前駆体ポリマーはポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV] のための前駆体ポリマーであることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。

19. 請求項15乃至18のいずれかに記載の製造方法において、前記薄く緻密なポリマーフィルムは10nmから5μmの範囲において均一な厚さを有することを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。
20. 請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1のキャリア注入接触層はアルミニウムの薄い層からなり、一つの表面が薄い酸化層を形成し、前記第1のキャリア注入接触層の薄い酸化層が半導体層の第1の表面と接合するように設けられることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。
21. 請求項15乃至20のいずれかに記載の製造方法において、前記第2キャリア注入接触層はアルミニウムと金からなるグループから選択されることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。
22. 請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、第1の接触層はアルミニウムとマグネシウム/銅の合金からなるグループから選択され、且つ第2の接触層は酸化インジウムであることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。
23. 請求項15乃至19のいずれかに記載の製造方法において、前記第1の接触層はアモルファスシリコンからなり、第2の接触層はアルミニウム、金、および酸化インジウムからなるグループから選択されることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。
24. 請求項15乃至24のいずれかに記載の製造方法において、前記第1と第2のキャリア注入接触層は互質によって設けられることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。
25. 請求項15乃至24のいずれかに記載の製造方法において、前記支持基板が石英ガラスであることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子の製造方法。